Dispersionsmessungen im Ultraviolett an Thiophen, Furan und Pyrrol

---

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Viktor Holbro

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1937

Dispersionsmessungen im Ultraviolett an Thiophen, Furan und Pyrrol

---

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Viktor Holbro

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1937

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. M. Wehrli.

Basel, 6. Juli 1937.

Prof. Dr. H. Zickendraht,
Dekan.

T. B. gewidmet.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, X. Jahrgang, Nr. 6, 1937.

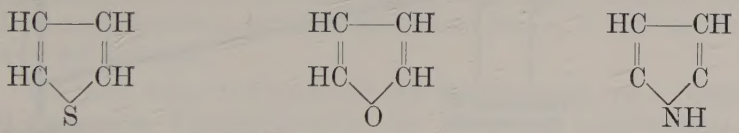
Dispersionsmessungen im Ultraviolett an Thiophen, Furan und Pyrrol

von **Viktor Holbro.**

I. Einleitung.

Die Fünfringe

Thiophen, Furan und Pyrrol



zeigen in chemischer und biologischer Hinsicht eine gewisse Ähnlichkeit sowohl untereinander als auch merkwürdigerweise im Vergleich mit dem Sechsring Benzol[1]). Es ist daher interessant, nach physikalischen Anhaltspunkten zur Erklärung dieser Tatsache zu suchen. PREISWERK[2]) hat in dieser Absicht die magnetische Rotationsdispersion von Thiophen, Furan und Pyrrol im Ultraviolett bis zur Absorptionsgrenze gemessen. Zur theoretischen Diskussion seiner Messresultate ist die Kenntnis der gewöhnlichen Brechungsdispersion erforderlich. Sie ist beim Thiophen, Furan und Pyrrol bisher im Ultraviolett noch nicht untersucht worden. Deshalb habe ich ihre Messung zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit gemacht.

---

[1]) Vgl. ERLENMEYER und LEO, Vergleichende Studien mit Benzol, Thiophen und Furan, Helv. Chim. Acta **16**, 1381, 1933.

[2]) PREISWERK, Helv. Phys. Acta **7**, 203, 1934.

Da bei der Refraktometrie im Ultraviolett die direkte okulare Beobachtung ausser Betracht fällt[1]), ist man zur Anwendung von photographischen Verfahren genötigt, die um vieles umständlicher und zeitraubender sind als die bequemen Messmethoden für sichtbares Licht. Eine Folge davon ist die geringe Zahl von Stoffen (ca. 100), deren Dispersion im Ultraviolett bisher gemessen worden ist[2]).

Bei den zur Messung im Ultraviolett in Betracht kommenden Methoden von Simon[3]), Martens[4]), Feussner[5]) und Roberts[6]) wird mit Hilfe eines Spektrometers die Brechung des Lichtes durch ein Flüssigkeitshohlprisma gemessen. Es soll hier kurz der prinzipiell schwierigste Teil dieser Messmethoden angedeutet werden, nämlich die Bestimmung der Richtung der aus dem Prisma austretenden unsichtbaren Strahlen:

Man ersetzt zu diesem Zwecke das übliche Spektrometerfernrohr durch eine photographische Kamera. Auf der Photoplatte erzeugen die gebrochenen Lichtstrahlen, die von einer diskonti-

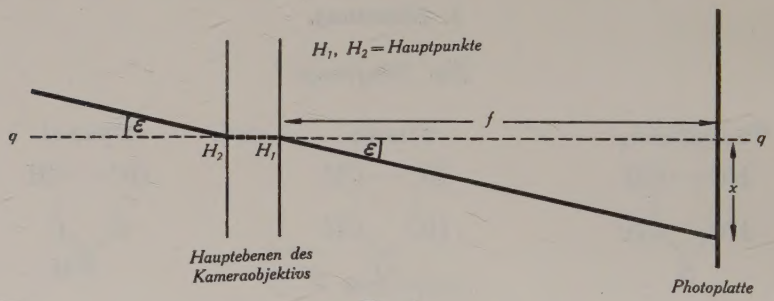


Fig. 1.

nuierlichen Lichtquelle herstammen, ein Linienspektrum. Die Stelle, wo die optische Achse q (Fig. 1) des Kameraobjektivs die zu q senkrecht gestellte Photoplatte trifft, wird markiert. Aus dem Abstand x einer Spektrallinie von dieser Stelle und aus dem Abstand f der Platte vom nähergelegenen der beiden Hauptpunkte des Kamera-Linsensystems (= Brennweite) lässt sich der Winkel ε errechnen, der gebildet wird von q und dem Strahlenbündel, das die betreffende Spektrallinie erzeugt. Es ist $\operatorname{tg} \varepsilon = x/f$. Kennt

[1]) Fluoreszierende Okulare liefern zu wenig genaue Resultate.

[2]) Zusammenstellung von Methoden und Ergebnissen im Handbuch der Exp.-Phys. XIX, Leipzig, 1928.

[3]) Simon, Wied. Ann. **53**, 542, 1894.

[4]) Martens, Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901.

[5]) Feussner, ZS. f. Phys. **45**, 689, 1927.

[6]) Roberts, Phil. Mag. **9**, 374, 1930.

man die Richtung von q, so kann man auf solche Weise die zu den verschiedenen Spektrallinien gehörigen Strahlenrichtungen bestimmen und daraus in Verbindung mit den hier nicht aufgezählten anderen Teilmessungen schliesslich die zugehörigen Brechungsindices berechnen.

Der Möglichkeit, aus einer einzigen Spektralaufnahme die Strahlenrichtungen sämtlicher Linien und daraus dann die ganze Dispersionskurve zu ermitteln, stellen sich folgende prinzipielle Schranken entgegen:

1. Bei nicht genügend achromatischen Objektiven ist die Brennweite f nur für ein kleines Wellenlängenintervall hinreichend konstant, d. h. um die ganze Dispersionskurve zu bekommen, müssen mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Spektralbezirken gemacht werden.

2. Die Lage der Hauptpunkte eines Linsensystems, und damit die Grösse f, hängt unter anderm von der Schiefe des Strahleinfalls ins Objektiv, d. h. vom Winkel ε ab. Die geometrische Beziehung $\operatorname{tg} \varepsilon = x/f$ gilt deshalb bloss für genügend kleine ε, also nur für einen beschränkten Spektralbereich.

Die Apparatur, die ich zu meinen Messungen verwenden konnte, besass ausgezeichnete Achromate, so dass die erste Einschränkung nicht von Bedeutung war. Die zweite dagegen machte sich so ausgesprochen geltend, dass schon für $|\varepsilon| > 1{,}2^0$ die Formel $\operatorname{tg} \varepsilon = x/f$ versagte.

Ich habe daher auf diese Art der Bestimmung von ε verzichtet und für meine Untersuchungen ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem man ohne die Messung der unbequemen, nicht konstanten Grösse f auskommt: Ich brachte auf der Photographie des Linienspektrums gewisse Eichmarken an (siehe Fig. 4). Aus der Lage der Linien zwischen diesen Marken liessen sich dann durch einfache lineare Interpolation die zugehörigen ε und daraus schliesslich die zugehörigen Brechungsindices bestimmen. $|\varepsilon|$ durfte dabei 4 bis 5 Grad betragen. Es sei noch beigefügt, dass dieses Verfahren nur bei hinreichender Achromasie der Objektive erfolgreich ist. Sein Vorzug liegt besonders darin, dass es möglich ist, mit seiner Hilfe aus einer einzigen photographischen Aufnahme (siehe Fig. 4) die Dispersionskurve für grosse Wellenlängenbereiche, meist für das ganze photographierte Spektrum, zu ermitteln, ohne dass seine Genauigkeit geringer wäre als diejenige der oben erwähnten Methoden.

Das Verfahren konnte bis zur Durchlässigkeitsgrenze der Apparateoptik, d. h. bis ca. 1900 Å, angewandt werden.

Die Resultate der Messungen am Thiophen, Furan und Pyrrol sind in den Tabellen I—III wiedergegeben. Um den Dispersionsverlauf auch analytisch festzuhalten, habe ich für die drei Stoffe Dispersionsformeln vom Sellmeier'schen Typ aufgestellt. Die hieraus berechneten Werte werden mit den experimentell gefundenen Brechungsindices verglichen.

Im Anhang werden noch zwei Messungen an Wasser und Essigsäure mitgeteilt, die zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode angestellt worden sind. (Tabellen IV und V.)

II. Messmethode.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in ein Hohlprisma eingefüllt, das auf dem Prismentisch eines Spektrometers steht. Dieses ist in üblicher Weise mit Kollimator und Fernrohr ausgerüstet. Das Fernrohr lässt sich um die Spektrometerachse schwenken, und seine Stellungen werden an einem Teilkreis abgelesen. Die Okularseite des Fernrohrs kann durch eine photographische Kamera ersetzt werden.

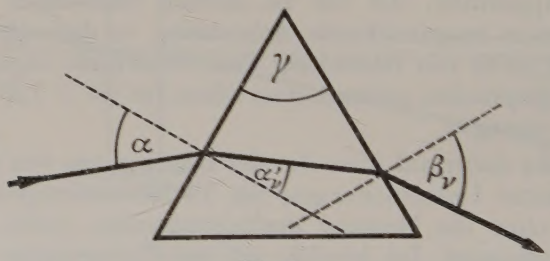


Fig. 2.
Strahlengang im Prisma.

Wesentlich für den Erfolg des Verfahrens ist die Verwendung von weitgehend achromatischen Objektiven sowohl am Kollimator wie am Fernrohr. Das Licht einer diskontinuierlichen Lichtquelle (z. B. eines Eisenbogens), vom Kollimator parallel gemacht, wird durch das Prisma gebrochen, gelangt durch das Fernrohrobjektiv in die Photokamera und erzeugt auf der Platte das Bild eines Linienspektrums.

Mit dieser Anordnung werden die folgenden drei Winkel gemessen (vgl. Fig. 2):

1. *Der brechende Winkel* γ des Prismas.

2. *Der Einfallswinkel* α. Das Kollimatorobjektiv muss von solcher Achromasie sein, dass dieser Winkel α für alle Wellenlängen

λ_ν ($\nu = 1,2\ldots$) praktisch konstant ist, d. h. dass die verschiedenfarbigen Strahlen hinreichend parallel aus dem Kollimator austreten.

3. *Der Austrittswinkel* β_ν. Das ist der Winkel, den ein aus dem Prisma austretendes Strahlenbündel von der Wellenlänge λ_ν mit dem Lot auf der Austrittsfläche des Prismas bildet. Zu jeder Spektrallinie gehört ein besonderes Strahlenbündel mit je einem λ_ν und einem β_ν.

Aus den drei Grössen α, β_ν, γ lässt sich der Brechungsexponent n_ν zu den Wellenlängen λ_ν berechnen nach der Gleichung[1])

$$n_\nu = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha_\nu'}$$

und die Hilfsgrösse α_ν' aus

$$\operatorname{tg}\left(\alpha_\nu' - \frac{\gamma}{2}\right) = \operatorname{tg}\frac{\gamma}{2} \cdot \operatorname{cotg}\frac{\alpha + \beta_\nu}{2} \cdot \operatorname{tg}\frac{\alpha - \beta_\nu}{2}$$

Die prinzipielle Schwierigkeit liegt, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, in der Bestimmung der Austrittswinkel β_ν.

Der *Gang einer Messung* gestaltet sich nun folgendermassen (experimentelle Details siehe weiter unten):

1. Das Spektrometer wird justiert.

2. Der brechende Winkel γ des Prismas wird mit Hilfe eines Gauss'schen Okulars gemessen.

3. Man entfernt das Prisma vom Prismentisch und stellt die Richtung der unabgelenkten Lichtstrahlen fest, indem man das Fadenkreuz des Fernrohrs auf das Spaltbild einstellt: Teilkreisablesung e (vgl. Fig. 3).

4. Das Prisma wird wieder auf das Spektrometer aufgesetzt und justiert.

5. Mit Hilfe des Gauss'schen Okulars wird das Fernrohr nacheinander senkrecht zu den beiden Prismenflächen gestellt und die betreffenden Teilkreisablesungen b und d vorgenommen.

6. Jetzt ersetzt man den Okularteil des Fernrohrs durch das Kamera-Ansatzstück. Man photographiert das vom Prisma entworfene Linienspektrum an der Teilkreisstelle f, deren ungefähre Lage man durch Vorversuche so ermittelt hat, dass die Mitte des zu untersuchenden Spektralbezirks etwa auf die Plattenmitte fällt.

7. Hierauf entfernt man das Prisma und dreht die Fernrohrkamera in die Stellung e, die Richtung der unabgelenkten Strahlen, zurück.

[1]) Herleitung bei Martens, Ann. d. Phys. **6**, 604, 1901.

8. In dieser Stellung photographiert man, direkt auf das vorhin aufgenommene Spektrum drauf, zunächst das unabgelenkte Bild des Spaltes. Dann dreht man um $\frac{1}{2}^0$ weiter in die Stellung $e + \frac{1}{2}^0$ und photographiert wieder. So fährt man fort, bis man — soweit wie das Objektiv es gestattet — an allen Stellungen $e + k \cdot \frac{1}{2}^0$ $(k = 1, 2, 3 \ldots)$ Spaltbilder aufgenommen hat. Ganz gleich verfährt man in der entgegengesetzten Drehrichtung und photographiert bei $e - k \cdot \frac{1}{2}^0$ $(k = 1, 2, 3 \ldots)$. So erhält man (Fig. 4) über das Linienspektrum regelmässig verteilte Spaltbilder, die als Eichmarken bei der Ausmessung der Platte dienen werden.

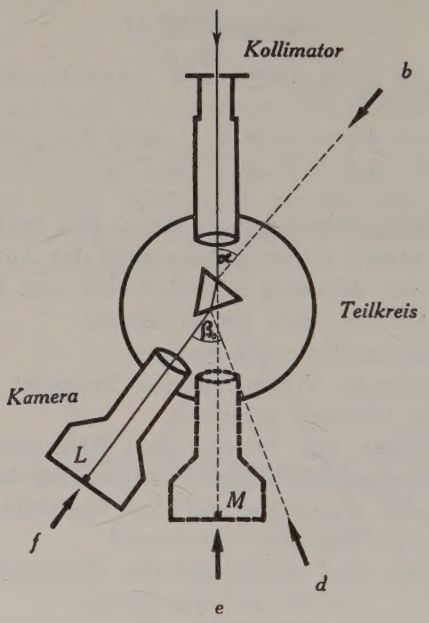


Fig. 3.

Schema der Fernrohr- und Kamerastellungen am Spektrometer.

Damit ist die Aufnahme abgeschlossen und muss ausgewertet werden.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Methode besteht nun darin, dass nach Kenntnis der Teilkreisablesungen *b*, *d*, *e*, *f* alle andern zur Berechnung der Dispersionskurve notwendigen Daten der Ausmessung einer einzigen Photoplatte (Fig. 4) entnommen werden können. So hat man es auch in der Hand, lange Zeit nach der Aufnahme die eine oder andere Linie nachzumessen. Die Winkelmessungen *b*, *d*, *e*, *f* hingegen lassen sich nachträglich nicht mehr verifizieren.

Die Auswertung:

Der *Brechende Winkel* γ ist schon vor der photographischen Aufnahme bestimmt worden.

Der *Einfallswinkel* α folgt aus den Ablesungen b und e (Fig. 3):

$$\alpha = 180^0 - (e - b)$$

Komplizierter ist die Berechnung der *Austrittswinkel* β_ν für die einzelnen Wellenlängen λ_ν. Sie können aus der Lage der zugehörigen Spektrallinien zwischen den Eichmarken erschlossen werden. Zur Erläuterung dienen Fig. 3 und 4: Angenommen, eine Linie L falle genau mit der in Stellung e aufgenommenen Eichmarke M zusammen. Das bedeutet, dass das Licht dieser

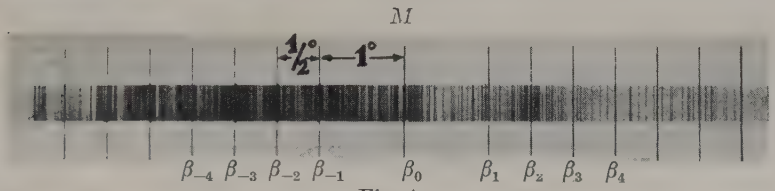


Fig. 4.
Eisenspektrum mit Eichmarken (2,5-fach vergr.).

Linie von der ursprünglichen Richtung e um den Winkel $(f - e)$ abgelenkt worden ist und folglich mit dem Lot d den Austrittswinkel

$$\beta_0 = f - d$$

bildet.

Koinzidiert dagegen eine Spektrallinie mit einer Eichmarke, die der Stellung $e \pm k \cdot \frac{1}{2}^0$ entspricht, so ist der zugehörige Austrittswinkel

$$\beta_k = \beta_0 \pm k \cdot \tfrac{1}{2}^0 \qquad (k = 0, 1, 2 \ldots .)$$

Die genannten Spezialfälle werden selten eintreten. Im allgemeinen liegt die Linie irgendwo zwischen zwei Eichmarken drin. Dann wird die Lage der Linie in bezug auf die beiden ihr benachbarten Eichmarken β_k und β_{k+1} mit dem Messmikroskop bestimmt.

Beim vorliegenden Verfahren ist es nun wesentlich, dass man den zu der Linie gehörigen Austrittswinkel β_ν durch einfache *lineare Interpolation* zwischen den Werten β_k und β_{k+1} berechnen kann. Man hat bloss bei der Aufnahme dafür zu sorgen, dass man den Abstand der Eichmarken gerade so gross wählt, dass dadurch die Berechtigung zur *linearen* Interpolation nicht gefährdet wird. Dieser kritische Abstand, der nicht überschritten werden darf, hängt ganz vom Kameraobjektiv ab. Er muss durch Vor-

versuche ermittelt werden. Er betrug bei meinen Messungen, in Winkelgraden ausgedrückt, an den Rändern der Platte 0,5°, in der Mitte 1 bis 1,5°.

Damit ist β_ν bestimmt und man findet endlich die gesuchten Brechungsindices n_ν durch Einsetzen der Winkel γ, α und β_ν in die oben angegebenen trigonometrischen Formeln.

Um die Dispersionen einheitlich bei einer Temperatur von 20° C angeben zu können, habe ich die Temperaturabhängigkeit der Brechungsexponenten in der Umgebung von 20° C gemessen. Zu diesem Zweck macht man eine Aufnahme in der oben unter 1—6 beschriebenen Weise. Bevor man aber die Kamera wieder in die Stellung e zurückdreht, ändert man die Temperatur des Experimentierraumes um einen bis zwei Grad. Sobald Temperaturkonstanz eingetreten ist, photographiert man mit einer anderen Spaltblende[1]), ohne dass im übrigen das geringste an der Apparatur geändert wird, ein zweites Spektrum. So entstehen auf derselben Platte zwei übereinander gelagerte Spektren, deren Linien infolge der Temperaturdifferenz gegeneinander verschoben sind. Dann verfährt man wie unter 8 angegeben und wertet das erste Spektrum aus. Die Linien des zweiten Spektrums koinzidieren mit Linien anderer Wellenlänge des ersten Spektrums (eventuell mit Zwischenräumen; dann interpolieren!). Da man die zum ersten Spektrum gehörige Dispersionskurve (Temperatur t_1) nun kennt, kann man aus den Koinzidenzen sofort auf die Brechungsindices bei der zweiten Aufnahme (Temperatur t_2) schliessen.

Die Differenz der Brechungsexponenten n_1 und n_2 für dieselbe Wellenlänge λ_ν bei den Temperaturen t_1 und t_2 führt auf den Temperaturkoeffizienten

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \quad \text{(Änderung von } n \text{ pro } 1^0\text{)}.$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Änderung Δn eine lineare Funktion von Δt sei, was innerhalb der Fehlergrenze der Methode im Messbereich von etwa 16° bis 23° C durch den Versuch bestätigt worden ist.

III. Apparatur.

Die Messungen wurden mit einem *Spektrometer* der Société Genevoise d'Instruments de Physique durchgeführt. Sein Teilkreis besitzt Intervalle von 5 Winkelminuten. Zwei diametral montierte Mikroskope mit Okularmikrometer gestatten die Winkelablesung

[1]) Siehe unter III.

in Sekunden. Die Prüfung der Skalen und die Justierung des Spektrometers geschah in gewohnter Weise (siehe z. B. KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Phys., Leipzig 1927, S. 268) unter Verwendung eines Gauss'schen Okulars.

Als *Lichtquelle* diente ein Eisenbogen. Bei der Messung am Wasser mit Wellenlängen von weniger als 2400 Å wurden die Funken eines Induktoriums mit parallel geschalteter Kapazität zwischen Kupferlektroden zu Hilfe genommen. Eine Quarzlinse warf das Licht auf den Spalt des Kollimators. Der Spalt war so eng eingestellt, dass gerade noch das Auftreten der sog. „Staublinien" vermieden wurde. Kleine Blenden ermöglichten, verschiedene Teile des Spaltes zu verdecken. So konnte man auf der Platte eine Reihe von vertikal übereinander angeordneten Spektren entwerfen.

Zu den eigentlichen Aufnahmen wurde nur die Spaltmitte in einer Länge von ca. 2 mm verwendet. Längere Spalten erzeugen schon merklich gekrümmte Spektrallinien. Über oder unter der Mitte gelegene Spaltteile wurden bei der Bestimmung von $\frac{\Delta n}{\Delta i}$ für das zweite Spektrum (siehe oben) verwendet, wo die Krümmung der Linien zur Bestimmung der Koinzidenzen nicht störte, sowie bei der Aufnahme der Eichmarken.

Von wesentlicher Bedeutung für die Durchführbarkeit der oben geschilderten Messmethode war die Qualität der Spektrometeroptik. Es standen mir zwei hervorragend achromatische *Quarz-Flusspatsysteme* von Zeiss zur Verfügung von 2,8 cm Durchmesser und 33 cm Brennweite.

Da beide Objektive von genügend gleicher Bauart waren, konnte der Kollimator in der von CORNU[1]) beschriebenen Art und Weise auf Unendlich eingestellt werden:

Man stellt Kollimator und Fernrohr zuerst für sichtbares Licht (z. B. Grün) auf Unendlich. Dann wird das Fernrohr durch die Kamera ersetzt und ihr Auszug so variiert, dass jenes Licht auf der Platte scharfe Spektrallinien erzeugt. Von dieser Stellung ausgehend werden die Auszüge des Kollimators und der Kamera gleichzeitig um *gleich viel* verlängert oder verkürzt, und man schliesst dann aus der Schärfe der photographierten Linien auf die Unendlichstellung sowohl der Kamera als auch des Kollimators, bezüglich der verschiedenen Wellenlängen. Es ergab sich, dass die Brennweiten der Objektive um folgende Beträge gegen ihren Wert bei 5500 Å—4500 Å differierten:

[1]) CORNU, Journ. de Phys. **5**, 341, 1886.

Wellenlänge	Differenz
5500—4500 Å	0,0 mm
4500—3500 Å	0,5 mm
3500—3100 Å	0,8 mm
3100—2600 Å	1,0 mm
2600—2300 Å	1,2 mm
2300—2200 Å	1,0 mm
2200—2000 Å	0,5 mm
2000—1900 Å	− 0,5 mm

Die Brennweiten von ca. 330 mm schwanken also bloss um 1,7 mm im ganzen Bereich von 5500—1900 Å, was ein Bild von der ausgezeichneten Achromasie der Objektive gibt.

Die Objektive zeigten etwas sphärische Aberration, welche die Schärfe der Spektrallinien teilweise beeinträchtigte. Durch Aufsetzen von Blenden, die immerhin noch eine kreisförmige Öffnung von 18 mm Durchmesser freiliessen, konnte dieser Fehler praktisch völlig beseitigt werden. Die untere Lichtdurchlässigkeitsgrenze der optischen Apparateteile lag bei 1900 Å.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten diente ein 60° *Hohlprisma* von 2 cm lichter Weite, das durch zwei planparallele Platten aus homogenem geschmolzenem Quarz verschlossen war. Die Platten hafteten ursprünglich durch sog. „optischen Kontakt", d. h. durch blosse Adhäsionswirkung, auf den sauber eben polierten Prismenflächen, doch bewährte sich diese Anordnung nicht. Kleine Temperaturänderungen vermochten den Kontakt zu sprengen. In der Folge wurden daher die Platten durch Eisenklammern an das Prisma angedrückt, jedoch nicht stärker als nötig war, um das Ausfliessen der Flüssigkeit zu verhindern. Dazu wurden auf die Quarzplatten Fassungen aus Hartgummi aufgesetzt (Fig. 5), die den Klammerdruck gleichmässig verteilt auf die Plattenränder übertrugen. Mit dem Gaussschen Okular konnte kein Keilwinkel an den Quarzplatten festgestellt werden; er beträgt also weniger als zwei Sekunden.

Die Einfüllöffnung des Prismas ist durch ein eingeschliffenes Thermometer mit $^1/_{10}{}^0$ Kalibrierung verschliessbar. Dieses wurde durch Vergleich mit drei Normalthermometern geeicht.

Für die *photographischen Aufnahmen* gelangten die relativ feinkörnigen „Hauff-Ultrarapid"-Platten zur Verwendung. Sie sind bis 2200 Å empfindlich. Unterhalb beginnt die Gelatineschicht zu absorbieren. Man kann jedoch die Platten auch für

diese Wellenlängen durch ein einfaches Verfahren brauchbar machen: Von einem fluoreszierenden Öl (Maschinenöl) wird eine stark verdünnte Lösung in Äther (etwa 1 : 30) hergestellt. Vor dem Einlegen einer Platte in die Kassette reibt man mit dem Finger ein paar Tropfen der Lösung rasch und gleichmässig über die Gelatineschicht, bis diese im Dunkelkammerlicht einen *matten*

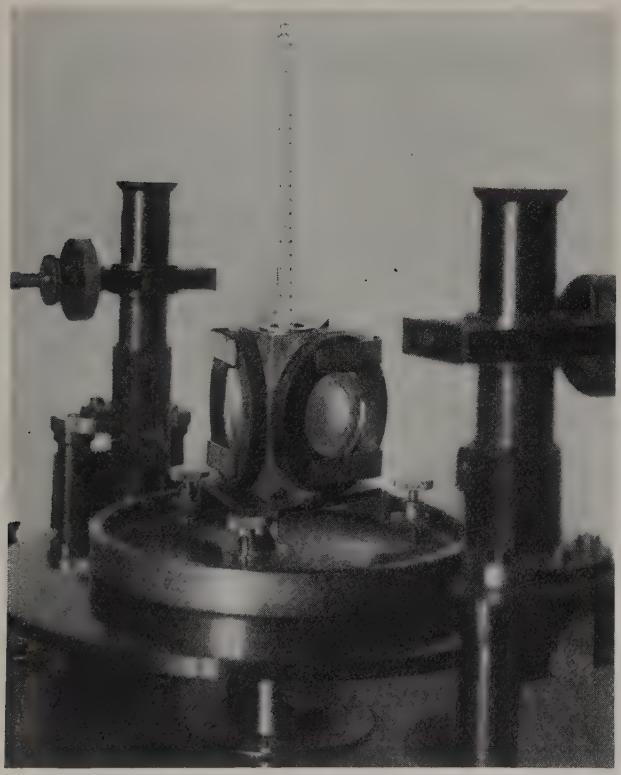


Fig. 5.
Hohlprisma.

Glanz zeigt. Hat man zu viel Öl verwendet und glänzt die Schicht fettig, so werden bei der Aufnahme die Spektrallinien unscharf. Vor dem Entwickeln sind die Platten in einem Alkoholbad von der Ölschicht zu befreien. So war es möglich, bis an die Absorptionsgrenze der Apparatur, d. h. bis 1900 Å zu photographieren.

Die Belichtungszeiten schwankten bei allen Aufnahmen zwischen 1 und 30 Sekunden.

Die Ausmessung der Platten geschah auf einem *Messmikroskop* von Toepfer. Die Ganghöhe der Mess-Schraube beträgt ½ mm.

Der Schraubenkopf ist auf seinem Umfang in 100 Skalenteile eingeteilt, die gestatten, $^1/_{200}$ mm abzulesen und $^1/_{2000}$ mm zu schätzen. Um den Schraubenfehler zu eliminieren, wurde jede Platte dreimal ausgemessen, wobei *verschiedene* Teile der Schraubenspindel beansprucht wurden. Die Lage der Eichmarken und Linien konnte so bis auf einen mittleren Fehler von $\pm$ 0,002 mm genau gemessen werden.

IV. Fehlerquellen, Genauigkeit der Methode.

Um die Güte der Methode beurteilen zu können, werden zuerst die Genauigkeitsgrenzen der einzelnen Teilmessungen zusammengestellt:

1. *Prismenwinkel* γ: Die Fernrohr- und Kamerastellungen konnten mit Hilfe der Mikroskope an der Skala auf $\pm$ 3″ abgelesen werden, mit Einschluss der Ungenauigkeit bei der Einstellung des Fadenkreuzes im Gauss'schen Okular auf sein Spiegelbild. Durch mehrmalige Wiederholung der Messungen von γ an verschiedenen Stellen des Teilkreises (siehe Kohlrausch, loc. cit., S. 272) wurde der mittlere Fehler des Mittelwertes von γ auf $\pm$ 1 Sekunde gesenkt.

2. *Einfallswinkel* α: Die Werte von α und β_0 können nicht wie der Winkel γ an verschiedenen Stellen der Teilung verifiziert werden. Daher hat man bei den einzelnen Winkelablesungen an der Skala den zufälligen und den systematischen Teilkreisfehler in Rechnung zu setzen. Sie betrugen zusammen bei den Stellungen *b*, *d*, *e*, *f* maximal $\pm$ 3″. Der vom Anvisieren mit dem Gauss'schen Okular verursachte mittlere Fehler wurde durch wiederholtes Einstellen auf $\pm$ 1″ reduziert. Gleiches gilt für die Genauigkeit beim Einstellen des Fadenkreuzes auf das Spaltbild bei *e*. So konnte man den Einfallswinkel α auf $\pm$ 8″ angeben.

3. *Austrittswinkel* β_ν: Für die Teilkreisablesungen gelten dieselben Zahlen wie oben. Die Lage der Spektrallinien und Eichmarken auf der photographischen Platte wurde auf dem Messmikroskop bei dreimaliger Ausmessung auf $\pm$ 0,002 mm genau bestimmt, was einer Winkeldifferenz von $\pm$ 1″ entspricht.

Die Eichmarken waren nicht aequidistant angeordnet, noch wuchs ihr Abstand proportional dem Tangens des Winkels, den die einfallenden Strahlen mit der Objektivachse bilden, wie man es bei einer „unendlich dünnen" und achromatischen Linse zu erwarten hätte (vgl. Einleitung). Ihr Abstand nahm von der Mittelmarke nach beiden Seiten hin etwas ab. Als Intervall

zwischen zwei benachbarten Marken wurde $\frac{1}{2}^0$ (in der Mitte sogar 1^0, siehe Fig. 4) gewählt, weil Probeaufnahmen gezeigt hatten, dass dann die zu den einzelnen Spektrallinien gehörigen Winkel β_ν zwischen den Winkelwerten der Eichmarken in der Tat *linear* interpoliert werden dürfen. Der Fehler betrug höchstens $1''$.

Dadurch, dass bei der Aufnahme der Eichmarken bei *e* die Kamera in eine *vorgegebene* Winkelstellung gedreht werden muss, fällt eine Wiederholung der Einstellung dahin, und wir haben bei den Eichmarken β_k mit einem maximalen Winkelfehler von $\pm 3''$ zu rechnen. Er trat in einer unstetigen Abnahme der Markenabstände beim Ausmessen zutage und konnte durch graphische Ausgleichung auf $\pm 0{,}5''$ vermindert werden. Für β_0 dagegen muss er voll berücksichtigt werden.

Schief ins Kameraobjektiv einfallende Strahlen rufen *Astigmatismus* hervor, der sich in einer unsymmetrischen Verbreiterung der Linien äussert. Da man unter dem Messmikroskop auf die Linienmitte einstellt, macht sich für diese Strahlen (sie erzeugen die Ränder des Spektrums) ein Fehler geltend. Er betrug bis $\pm 10''$. Darin einbezogen ist auch die Unschärfe der Linien, die davon herrührt, dass die Kamera infolge der — allerdings nur geringen — Chromasie des Quarz-Flusspatsystems nicht für alle Wellenlängen auf Unendlich eingestellt ist.

Die schwache *Chromasie* des Kollimators verunmöglicht die vollkommene Parallelität aller auf das Prisma auftreffenden Strahlen. Es zeigte sich, dass diese Ungenauigkeit den Wert von n um $\pm 0{,}00002$ ändern konnte.

Kleine Veränderungen der photographischen Schicht, die beim Entwickeln der Platten auftreten können, sowie Ungenauigkeiten in der Justierung des Spektralapparates und des Prismas sind in den oben angegebenen Fehlerbeträgen berücksichtigt.

4. *Temperaturmessung:* Die Temperaturen stimmen auf $\pm 0{,}04^0$. Die Brechungsindices von Thiophen, Furan und Pyrrol sind sehr temperaturempfindlich. Die Änderung Δn pro 1^0 beträgt zwischen 0,00044 und 0,00077 (bei Wasser z. B. nur ca. 0,00007). Also ist ein Fehler beim Absolutwert von n von $\pm 0{,}00002$ bis $\pm 0{,}00003$ zu erwarten. Die kleinen Temperaturdifferenzen Δt bei der Bestimmung von $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ konnten auf $\pm 0{,}02^0$ genau abgelesen werden.

5. *Gesamtfehler:* Wo eine Grösse mehrmals gemessen werden kann, berücksichtigen wir den *mittleren Fehler* des Mittelwertes. Ist sie nur einer einzigen Messung zugänglich, so setzen wir den *Maximalfehler* ein. Dann ergibt sich:

a) *Der Absolutwert des Brechungsindex n* besitzt im ungünstigsten Falle inkl. einer Temperaturungenauigkeit von $\pm 0{,}00003$ einen Fehler von

$$\pm 0{,}00025.$$

b) *Die Dispersion* zwischen zwei benachbarten Linien (d. i. die Differenz ihrer Brechungsindices) kann bedeutend genauer angegeben werden. Hier fällt lediglich der von der Plattenausmessung herrührende Fehler ins Gewicht. Der mittlere Fehler äussert sich hier erst in der fünften Dezimalstelle:

$$\pm 0{,}00002.$$

c) *Der Temperaturkoeffizient* kann mit einer mittleren Ungenauigkeit von

$$\pm 0{,}00002$$

behaftet sein.

Diese Fehler beziehen sich alle auf die Auswertung einer einzigen Photoplatte. Beim Furan und Thiophen wurden die Resultate aus mehreren Aufnahmen gemittelt, die Genauigkeit dadurch erhöht.

V. Dispersionsformen.

Um einen analytischen Anhaltspunkt für den Verlauf der gemessenen Dispersionen zu erhalten, wurde versucht, die Brechungsexponenten von Thiophen, Furan und Pyrrol durch Dispersionsformeln vom Sellmeier'schen Typ

$$n^2 = a_0 + \sum_{k=1}^{p} \frac{a_k}{\lambda^2 - \lambda_k^2} \tag{1}$$

darzustellen, wo p die Anzahl der berücksichtigten Resonanzwellenlängen λ_k bedeutet. Setzt man $p = 1$, so erhält man eine dreikonstantige Formel:

$$n^2 = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}. \tag{2}$$

Aus drei experimentell gefundenen Wertepaaren n, λ lassen sich die drei Konstanten a_0, a_1, λ_1 berechnen. Zwei Summenglieder ($p = 2$) führen auf den fünfkonstantigen Ausdruck

$$n^2 = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}. \tag{3}$$

Die Berechnung der fünf Konstanten a_0, a_1, a_2, λ_1, λ_2 aus fünf Wertepaaren n, λ gestaltet sich rechentechnisch sehr schwierig. Es gilt, ein System von fünf kubischen Gleichungen mit fünf Unbekannten und achtstelligen, numerischen Koeffizienten aufzulösen.

Um mit linearen Gleichungen operieren zu können, pflegt man den Summanden mit $k = 2$ in eine geometrische Reihe zu entwickeln und die Entwicklung nach dem ersten oder zweiten Glied abzubrechen.

Eine derartige vierkonstantige Formel

$$n^2 = a_0 + \frac{a_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{b}{\lambda^2} \qquad (4)$$

wurde verwendet, weil die dreikonstantige (2) zu grosse Differenzen mit den experimentell gefundenen Werten gab (bis $n_{\text{beob.}} \pm 0{,}00120$).

Bei der Reihenentwicklung wird angenommen, dass $\lambda > \lambda_2$ sei, d. h. die zweite Resonanzstelle liege im Ultraviolett. Ein infrarotes λ_2 hätte statt $+ b/\lambda^2$ ein Glied $- b'\lambda^2$ geliefert. Der Versuch, mit einer Infrarot-Formel auszukommen, ergab etwa zehnmal schlechtere Resultate als Formel (4). Das stimmt mit der Tatsache überein, dass die Messungen an Thiophen, Furan und Pyrrol bis ans Ultraviolett-Absorptionsgebiet[1]) heranreichen, von den infraroten Banden[2]) hingegen relativ weit entfernt sind.

Die Dispersionsformeln sind aus zwei Gründen berechnet worden. Erstens sollen sie als Interpolationsformeln innerhalb des Messbereiches dienen. Zweitens bietet der Verlauf der Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten ein Mass für die „Glätte" der experimentellen Dispersionskurve. Zufällige Messfehler, welche die Dispersion betreffen (nicht den Absolutwert von n) würden sich in einem unregelmässigen Gang der genannten Differenzen äussern. Aus den Resultaten (Tab. I, II, III) lässt sich abschätzen, dass in der Tat die angegebene Fehlergrenze von $\pm 0{,}00002$ nicht überschritten wird.

Beim Thiophen wurde noch eine fünfkonstantige Formel angegeben, die naturgemäss besser interpoliert als (4). Doch zeigen die Randwerte, dass man damit nicht über den Messbereich hinaus extrapolieren darf.

Es hat keinen Zweck, noch mehr Konstanten bloss aus dem Verlauf der Dispersion berechnen zu wollen, solange man die gemessenen Werte nicht unter ganz bestimmten theoretischen Gesichtspunkten betrachten will. Dann allerdings lassen sich die Ergebnisse anderer Untersuchungen, etwa der Absorption oder der magnetischen Rotationsdispersion sinnvoll zur Konstantenberechnung heranziehen.

---

[1]) Siehe Menczel, ZS. f. phys. Chem. **125**, 161, 1927.

[2]) Siehe Coblentz, Carnegie Institution of Washington, Publication No. 35, 1905.

VI. Messergebnisse.

In den Tabellen I—III und in Fig. 7 sind die Messergebnisse am Thiophen, Furan und Pyrrol zusammengestellt. Alle Aufnahmen wurden bei Temperaturen zwischen 17 und 23° C ausgeführt und die daraus resultierenden Werte von n mit Hilfe der in Fig. 6 angegebenen Temperaturkoeffizienten auf 20° C umgerechnet.

Die Kurven von Fig. 6 weisen eine Steigung auf, die zunächst konstant verläuft, bei beginnender Absorption dagegen rasch anwächst. Aus dem Ansteigen der Kurven und aus der Tatsache, dass die Temperaturkoeffizienten negative Werte besitzen, entnimmt man:

1. Die *Brechungsexponenten* nehmen mit steigender Temperatur ab und zwar im Ultraviolett stärker als im Sichtbaren.

2. Auch die *Dispersionen* $\Delta n/\Delta\lambda$ nehmen bei steigender Temperatur ab. Wo die Kurven sich nach oben krümmen, wächst diese Abnahme mit kleiner werdenden Wellenlängen.

In den Kolonnen der Differenzen (Tabellen I—III)bedeutet 0*, dass das betreffende Wertepaar n, λ zur Aufstellung der Dispersionsformel gedient hat. Die Flüssigkeiten wurden in der bei Preiswerk[1]) beschriebenen Art hergestellt und gereinigt. Beim Thiophen handelt es sich um das gleiche, von Preiswerk benützte Präparat.

Thiophen (Tabelle I).

Die Messung reicht unterhalb von 2900 Å bereits ins Absorptionsgebiet[2]). Es war daher von vorneherein zu erwarten, dass der Dispersionsverlauf nur annähernd durch eine der angeführten Dispersionsformeln wiedergegeben werden könne.

Es macht sich jedoch noch keine anomale Dispersion geltend. Die beobachtete Dispersionskurve steigt gegen das Ultraviolett zu steiler an als die berechnete, ein Zeichen dafür, dass in Wirklichkeit der Schwerpunkt des ersten Absorptionsstreifens näher beim Sichtbaren liegt als die berechnete Resonanzwellenlänge λ_1. Die im Sichtbaren gelegenen Werte von n stimmen befriedigend mit den Messungen von Knops[3]) und Auwers[4]) überein.

λ	Auwers	Knops	Aus Tab. I
	auf 20° C umgerechnet		interpoliert
H_γ 4340,6 Å	1,55 173	1,55 186	1,55 199
H_β 4861,5 Å	1,54 096	1,54 100	1,54 115

[1]) Loc. cit. [2]) Menczel, ZS. f. phys. Chem. **125**, 161, 1927.
[3]) Knops, Ann. d. Chem. **248**, 175, 1888.
[4]) Auwers, Journ. f. prakt. Chem. **108**, 321, 1924.

Tabelle I.

Dispersion von Thiophen.

Temperatur 20,0° C.

Dispersionsformeln:

I. $n^2 = 2{,}257401 + \frac{859101}{\lambda^2 - (2285{,}0)^2} + \frac{1657330}{\lambda^2}$

II. $n^2 = 2{,}267441 + \frac{625120}{\lambda^2 - (2334{,}8_1)^2} + \frac{1555335}{\lambda^2} + \frac{4{,}2564 \cdot 10^{12}}{\lambda^4}$

Wellenlänge Å	n beobachtet	n berechnet nach I	Diff. I $\cdot 10^5$	n berechnet nach II	Diff. II $\cdot 10^5$
2750,3	1,68655	1,68617	+38	1,68621	+34
2756,4	1,68460	1,68435	+25	1,68438	+22
2762,0	1,68277	1,68271	+ 6	1,68272	+ 5
2772,1	1,67983	1,67983	0*	1,67983	0*
2788,2	1,67544	1,67545	− 1	1,67543	+ 1
2801,2	1,67206	1,67207	− 1	1,67205	+ 1
2807,1	1,67054	1,67059	− 5	1,67056	− 2
2832,4	1,66446	1,66453	− 7	1,66450	− 4
2851,8	1,66014	1,66020	− 6	1,66017	− 3
2877,3	1,65482	1,65486	− 4	1,65484	− 2
2895,2	1,65132	1,65133	− 1	1,65132	0*
2926,7	1,64553	1,64553	0*	1,64553	0
2945,1	1,64236	1,64235	+ 1	1,64236	0
2973,3	1,63776	1,63775	+ 1	1,63777	− 1
3017,7	1,63114	1,63111	+ 3	1,63113	+ 1
3063,9	1,62488	1,62485	+ 3	1,62488	0
3116,7	1,61843	1,61841	+ 2	1,61843	0
3151,4	1,61454	1,61452	+ 2	1,61454	0*
3217,5	1,60777	1,60777	0*	1,60777	0
3298,3	1,60048	1,60050	− 2	1,60048	0
3399,5	1,59258	1,59261	− 3	1,59257	+ 1
3483,2	1,58685	1,58692	− 7	1,58685	0
3545,8	1,58298	1,58306	− 8	1,58298	0
3753,7	1,57214	1,57222	− 8	1,57214	0*
3906,6	1,56568	1,56575	− 7	1,56568	0
4009,9	1,56192 ?	1,56192	0*	1,56189	+ 3
4114,6	1,55840	1,55842	− 2	1,55840	0
4337,2	1,55209	1,55201	+ 8	1,55208	+ 1
4592,8	1,54619	1,54599	+20	1,54619	0*
9557,7	1,53967	1,53922	+45	1,53961	+ 6

*

Furan (Tabelle II).

Das Präparat beginnt bei 3000 Å[1]) zu absorbieren. Über die Verwendung der Dispersionsformel gilt das beim Thiophen Gesagte. Die im Sichtbaren gemessenen Brechungsindices stimmen gut mit denjenigen von Auwers[2]) und Hughes und Johnson[3]) überein.

λ	Auwers 20° C	Hughes und Johnson 20° C	Aus Tab. II interpoliert
H_γ 4340,6 Å	1,43 668		1,43 664
4359 Å		1,4363	1,43 635
H_β 4861,5 Å	1,42 967		1,42 968

Pyrrol (Tabelle III).

Die Absorption beginnt bei 3500 Å[4]). Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten ist bemerkenswert gut und zeigt deutlich, dass der mittlere Dispersionsfehler von $\pm$ 0,00002 nicht erreicht wird. Pyrrol polymerisiert sehr rasch und ändert dadurch seine optischen Eigenschaften. Es kann in dieser Beziehung wörtlich die Bemerkung von Auwers[5]) wiederholt werden: „Auch wir haben an verschiedenen Präparaten verschiedene Werte gefunden." Die Differenzen bei den folgenden

λ	Auwers 13,9° C	Brühl auf 20° C umgerechnet	Aus Tab. III interpoliert
H_γ 4340,6 Å	1,52 908	1,52 377	1,52 076
H_β 4861,5 Å	1,51 955	1,51 436	1,51 149

[1]) Menczel, loc. cit.
[2]) Auwers, Ann. d. Chem. **408**, 212, 1915.
[3]) Hughes und Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 737, 1931.
[4]) Menczel, loc. cit.
[5]) Auwers, Ann. d. Chem. **437**, 36, 1924.

Tabelle II.

Dispersion von Furan.

Temperatur 20,0° C.

Dispersionsformel:

$$n^2 = 1{,}974487 + \frac{640785}{\lambda^2 - (2049{,}5_5)^2} + \frac{863044}{\lambda^2}$$

Wellenlänge in Å-E.	n beobachtet	n berechnet	Differenz $\cdot 10^5$
2484,2	1,56206	1,56190	+16
2503,6	1,55635	1,55632	+ 3
2507,9	1,55514	1,55514	0*
2519,6	1,55197	1,55203	− 6
2530,8	1,54910	1,54917	− 7
2551,2	1,54415	1,54425	− 10
2566,9	1,54056	1,54070	− 14
2577,9	1,53815	1,53832	− 17
2613,8	1,53097	1,53112	− 15
2651,7	1,52421	1,52433	− 12
2711,8	1,51492	1,51495	− 3
2759,8	1,50844	1,50844	0*
2781,8	1,50571	1,50570	+ 1
2848,7	1,49822	1,49818	+ 4
2899,4	1,49319	1,49315	+ 4
2929,1	1,49047	1,49044	+ 3
2957,4	1,48803	1,48800	+ 3
2990,4	1,48534	1,48532	+ 2
3016,2	1,48334	1,48331	+ 3
3134,1	1,47526	1,47524	+ 2
3298,1	1,46622	1,46622	0*
3404,4	1,46136	1,46139	− 3
3565,5	1,45517	1,45522	− 5
3727,2	1,45001	1,45005	− 4
3865,5	1,44628	1,44634	− 6
3997,8	1,44316	1,44321	− 5
4282,4	1,43762	1,43766	− 4
4352,7	1,43644	1,43649	− 5
4891,5	1,42935	1,42935	0*
4957,5	1,42867	1,42865	+ 2

Vergleichszahlen liegen ausserhalb der Fehlergrenzen der Methoden und rühren von der Schwierigkeit her, optisch reine Pyrrolpräparate herzustellen. Die Messtemperatur von Auwers liegt nicht mehr im Gültigkeitsbereich der Temperaturkoeffizienten von Fig. 5, doch lässt sich abschätzen, dass seine Werte bei 20° C noch grösser als die von Brühl[1]) ausfallen.

Tabelle III.

Dispersion von Pyrrol.

Temperatur 20,0° C.

Dispersionsformel:

$$n^2 = 2{,}190194 + \frac{1143823}{\lambda^2 - (2018{,}5_2)^2} + \frac{849100}{\lambda^2}$$

Wellenlänge in Å-E.	n beobachtet	n berechnet	Differenz $\cdot 10^5$
3271,0	1,56278	1,56276	+2
3298,3	1,56088	1,56088	0*
3328,9	1,55887	1,55887	0
3366,9	1,55647	1,55647	0
3404,5	1,55424	1,55424	0
3466,0	1,55079	1,55079	0
3506,6	1,54867	1,54867	0
3545,8	1,54672	1,54672	0
3612,0	1,54362	1,54362	0*
3659,7	1,54155	1,54154	+1
3753,7	1,53776	1,53775	+1
3865,7	1,53372	1,53370	+2
3956,7	1,53076	1,53075	+1
4041,1	1,52824	1,52824	0
4114,3	1,52622	1,52622	0*
4210,5	1,52378	1,52378	0
4352,9	1,52050	1,52050	0
4592,8	1,51580	1,51580	0
4823,7	1,51203	1,51204	−1
4939,4	1,51039	1,51039	0*
5192,0	1,50721	1,50721	0

[1]) Brühl, ZS. f. phys. Chem. **16**, 193, 1895.

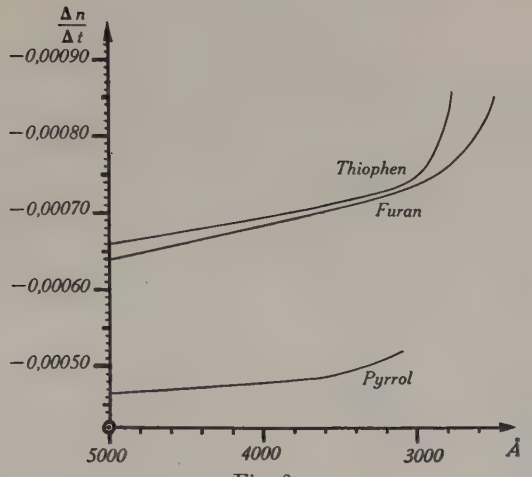


Fig. 6.

Temperaturkoeffizienten von Thiophen, Furan und Pyrrol.

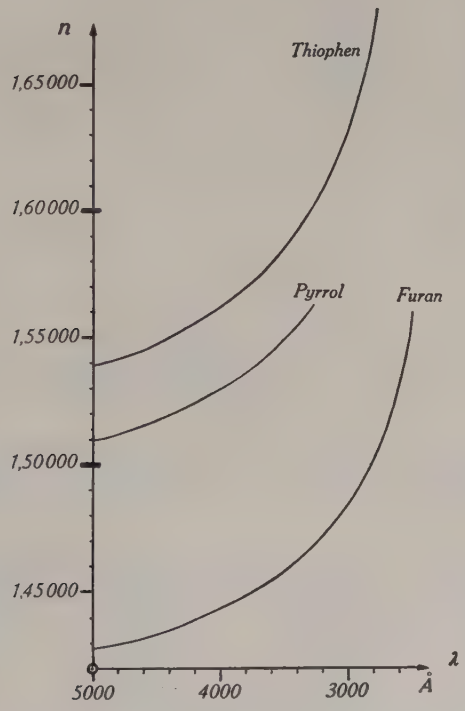


Fig. 7.

Dispersionsverlauf bei Thiophen, Furan und Pyrrol. 20 ° C.

Tabelle IV.

Dispersion des Wassers.

Temperatur 20° C.

Wellenlänge (Cu-funken) Å	n auf 20° C umgerechnet	Messungen von Duclaux u. Jeantet interpoliert	Differenzen
2055,0	1,41 542	1,41 557	+0,00015
2104,9	1,40 889	1,40 902	13
2117,4	1,40 737	1,40 746	9
2134,5	1,40 541	1,40 546	5
2152,0	1,40 347	1,40 352	5
2175,1	1,40 104	1,40 116	12
2242,7	1,39 467	1,39 480	13
2286,8	1,39 101	1,39 114	13
2376,5	1,38 452	1,38 472	20
2468,6	1,37 891	1,37 915	24
2489,7	1,37 777	1,37 800	23
2529,6	1,37 570	1,37 594	24
2545,1	1,37 496	1,37 517	21
2618,5	1,37 156	1,37 176	20
2878,0	1,36 224	1,36 236	12
2961,3	1,35 990	1,36 001	11
3247,7	1,35 341	1,35 344	3
3274,1	1,35 292	1,35 294	2
3308,0	1,35 230	1,35 232	2
3365,5	1,35 127	1,35 132	5
3450,5	1,34 997	1,34 994	− 3
3995,0	1,34 333	1,34 328	− 5
4275,3	1,34 092	1,34 094	+ 2

Tabelle V.

Dispersion der Essigsäure.

Temperatur 18,6° C.

Dichte = 1,0510 ± 0,0001, entspricht einer Konzentration von 99,5 Gewichtsprozenten.

Wellenlängen Fe-bogen Å	Brechungsindex n	Wellenlängen Å	Brechungsindex n
2527,5	1,42 458	3555,0	1,39 066
2563,6	1,42 250	3631,6	1,38 941
2788,1	1,41 117	3767,3	1,38 661
2929,1	1,40 581	3930,5	1,38 529
3075,8	1,40 120	4046,0	138, 397
3205,5	1,39 777	4325,9	1,38 124
3392,6	1,39 364	4920,7	1,37 698
3475,8	139, 204		

VII. Anhang.

1. Die Brauchbarkeit der im Abschnitt II beschriebenen Methode wurde zuerst durch eine Messung der Dispersion des *Wassers* geprüft. Die Resultate wurden mit Hilfe der Temperaturkoeffizienten von Flatow[1]) auf 20° C umgerechnet und mit den von Duclaux und Jeantet[2]) gemessenen Werten verglichen, deren Genauigkeit für n mit $n \pm 0{,}0001$ und für die Dispersion mit $\Delta n \pm 0{,}00001$ angegeben wird. Sie sind in Tabelle IV wiedergegeben. Die Differenzen bleiben überall innerhalb der Fehlergrenzen der beiden Messungen.

2. Die Methode wurde anschliessend auf *Essigsäure* angewandt. Die Messungen (Tabelle V) reichen noch etwas weiter ins Ultraviolett (bis 2528 Å) als die im Laufe dieser Arbeit publizierten Werte von Lewis und Jones[3]), die den Bereich von 6678—2766 Å umfassen.

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wird eine photographische *Methode zur Dispersionsmessung an Flüssigkeiten im Ultraviolett* beschrieben. Sie ist brauchbar bis zur beginnenden Absorption der Spektrometeroptik, im vorliegenden Fall bis 1900 Å. Mit der verwendeten Apparatur konnten die Brechungsindices n auf

$$n \pm 0{,}00025$$

und die Dispersion auf

$$\Delta n \pm 0{,}00002$$

genau bestimmt werden.

2. Es wurden die Dispersionen von *Thiophen*, *Furan* und *Pyrrol* von 5000 Å bis zur Absorptionsgrenze gemessen, sowie die zugehörigen Temperaturkoeffizienten für einen Bereich von 16—23° C.

3. Es werden *Dispersionsformeln* vom Sellmeierschen Typ aufgestellt und die daraus berechneten mit den beobachteten Werten verglichen.

4. Anhangsweise werden die Resultate von Messungen an *Wasser* und *Essigsäure* mitgeteilt, deren Dispersion im Ultraviolett zum Teil schon von anderen Autoren gemessen worden ist.

---

[1]) Flatow, Ann. d. Phys. **12**, 85, 1903.

[2]) Duclaux et Jeantet, Journ. de Phys. et le Rad. **5**, 92, 1924.

[3]) Lewis und Jones, Phil. Mag. **15**, 1065, 1933.

Die chemischen Präparate verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer. Sie wurden unter seiner Aufsicht an der Chemischen Anstalt der Universität Basel hergestellt.

Die vorliegende Arbeit entstand im Physikalischen Institut der Universität Basel. Dem Vorsteher desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach, möchte ich für die Anregung zu diesen Messungen und sein wohlwollendes Interesse an ihrem Fortgang meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Curriculum vitae.

Am 9. Juni 1909 wurde ich, Viktor Holbro, als Sohn des Viktor Holbro und seiner Gattin Marie, geb. Müller in meiner Heimatstadt Basel (Schweiz) geboren. Meine Eltern wohnen in Riehen bei Basel, wo mein Vater eine Erziehungsanstalt leitet.

Im März 1928 schloss ich meine zwölfjährige Basler Schulzeit mit dem Maturitätsexamen an der damaligen Obern Realschule ab.

Vom S.-S. 1928 bis zum S.-S. 1937 studierte ich an der Universität Basel Physik, Chemie, Mathematik, Psychologie und Pädagogik. Im Frühjahr 1934 erwarb ich das Oberlehrerdiplom des Basler Lehrerseminars, amtete ein Jahr als Vikar am Mathematischen Gymnasium und wurde 1935 am Mädchengymnasium Basel fest angestellt, wo ich seither Physik, Chemie und Mathematik unterrichte.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika bei folgenden Dozenten: P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, R. Flatt, H. Gschwind, P. Häberlin, A. Hagenbach, E. Mahler, F. Mangold, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, E. Probst, P. Ruggli, H. Rupe, H. Schmalenbach, A. Schmid, O. Spiess, H. Veillon, M. Wehrli, H. Zickendraht.

Die vorliegende Dissertation entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach.

Allen meinen Lehrern, besonders aber Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach und seinem Assistenten, Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Miescher, danke ich herzlich für ihr Interesse und ihre Anregungen, die sie mir während meiner Studienzeit zuteilwerden liessen.